



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU (11) 2140880 (13) C1

(51) 6-C-02-F 1140, 1/463-

ИПКЧ: СО2Ф 1/40, 1/463//  
(СО2Ф 1/40, 101; 32)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Российской Федерации

спец

1

(21) 98117156/12 (22) 14.09.98

(24) 14.09.98

(46) 10.11.99 Бюл. № 31

(72) Домницкий В.В., Иващенко П.И.,  
Абросимов М.В.

(71) (73) АОЗТ "Лесоакадемик"

(56) SU 1328302 A1, 07.08.87. RU 2060959  
C1, 27.05.96. SU 1125200 A, 23.11.84. SU  
981240 A, 15.12.82. GB 1437274 A, 26.05.76.  
US 4927511 A1, 22.05.90.

(98) 198329, Санкт-Петербург абонемент-  
ный ящик 20

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗ-  
НЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

(57) Изобретение относится к области очи-  
стки воды и может быть использовано в  
технологии подготовки воды для технологи-

2

ческих нужд, а также при очистке про-  
мышленных стоков от нефтепродуктов и  
питьевого водоснабжения. Сточную воду  
подвергают электрокоагуляции под вакуумом,  
после чего последовательно при дав-  
лении 2 - 70 кПа проводят сепарацию  
воды в гравитационном поле при отноше-  
нии вакуумируемой поверхности воды к ее  
объему 0,2 - 1,0 и флотацию в поле элек-  
тромагнитного излучения ИК-спектра при  
длине волны  $8 \cdot 10^{-7}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  м. Техничес-  
кий результат - интенсификация операций  
сепарации и флотации и, как следствие,  
повышение производительности процесса  
очистки воды при достижении высокой сте-  
пени удаления нефтепродуктов. 3 табл.

RU

2140880

C1

C1

2140880

RU

Изобретение относится к области очистки воды и может быть использовано в технологии подготовки воды для технологических нужд при очистке промышленных стоков от нефтепродуктов и питьевого водоснабжения.

Известен способ очистки сточных вод путем осветления электроагуляцией в течение 10-40 мин с последующим пропусканием воды через сорбент из прокаленного шунгита при температуре 500 - 550°C (патент РФ N 2060959, М кл. C 02 F 1/463, 14.12.1994 г. Опубликован 27.05.96 г.. Бюл. N 15).

Недостатком этого способа является то, что скорость процесса очистки сточных вод лимитируются скоростью сорбции на шунгите, которая существенно зависит от примесей в воде, качества поверхности шунгита, энергетических и динамических параметров потока воды через сорбент. Степень очистки низкая и нестабильная. Требуется частая замена шунгита при остановке процесса очистки и возможно вторичное загрязнение воды самим адсорбентом, насыщенным нефтепродуктами.

Известен способ очистки сточных вод и устройство для его осуществления путем обработки воды при толщине слоя 0,4 - 1,6 мм тлеющим разрядом при силе тока 50 - 100 мА и напряжении 500 - 2000 В и температуре ниже температуры кипения очищаемой сточной воды (патент РФ N 2043969, С 02 F 1/46, 16.01.1990 г.).

Недостатком этого способа и устройства является то, что процесс очистки воды носит селективный характер, а именно, происходит удаление загрязнений, имеющих электрический заряд (ионы тяжелых металлов, анионы комплексных соединений и т.д.). Примеси нейтральных форм, растворимые газы и взвеси, после обработки тлеющим разрядом воды, практически остаются на уровне исходных значений. Производительность процесса низкая, т.к. способ предусматривает обработку в ограниченном режиме температуры очищаемой воды и при толщине слоя менее 1,6 мм, что ведет к существенному увеличению времени очистки.

Известны способы очистки сточных вод нефтепереработки, включающие предварительное обезжиривание (выделение "свободных" углеводородов и большей части механических примесей и эмульсий), физико-химическую очистку (коагуляция, гравитационная сепарация и флокулирование углеводородов), биологическую очистку (удаление растворенных и способных к биоразложению углеводородных загрязнений),

"третичную" очистку (улучшение процесса осветления и более полное удаление фосфатов, фенолов и ароматических соединений) (Ф. Берне, Ж. Корданье Водоочистка. М.: Химия, 1997, с. 75-103).

Недостатком этого способа является то, что для его реализации необходимо использовать устройства сложной конструкции в техническом исполнении, большое число узлов и оборудования значительных размеров. Способ не обеспечивает высоких скоростей процесса очистки, т.к. большинство реакций протекают в диффузионном режиме или кинетическом при малых скоростях реакции. При проведении процесса очистки одновременно протекают основное количество реакций с образованием различных форм радикалов органических соединений, что затрудняет управление процессом и контроль за конечным результатом очистки, и, как следствие, не обеспечиваются высокая степень и скорость очистки. Растворимые газы и органические примеси практически не удаляются.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ очистки нефтесодержащих сточных вод, включающий операцию электроагуляции с последующим пропусканием воды через сорбент под вакуумом, при абсолютном давлении над поверхностью воды от 10 до 50 кПа, причем пропущенную через сорбент воду подвергают озонированию (полож. решение по заявке N 9810085/25 (001446), М. кл. C 02 F 1/40, С 02 F 1/46 от 25.03.98 г. заявлено 27.01.98 г., патент RU N 2120411).

Недостатком этого способа является то, что он носит ограниченный характер по очистке воды, поскольку отсутствуют операции по воздействию на примеси с различными удельными весами и теплофизическими параметрами, содержание которых в сточной воде существенно. Использование сорбента в виде полиакриламидного волокна, которое является расходуемым материалом и имеет ограниченные срок работы и емкость по компонентам в сточных водах, требует частой остановки в работе всей системы очистки и замены сорбента. Полиакриламидное волокно может само являться источником вторичного загрязнения. Операция озонирования в этом случае является малоэффективным приемом для очистки, но затраты на ее проведение существенны, что приводит к удорожанию технологии при низкой степени очистки и малой производительности оборудования.

Целью предлагаемого способа является интенсификация операций сепарации и флотации и, как следствие, повышение производительности процесса очистки воды при достижении высокой степени удаления нефтепродуктов.

Решаемая при этом техническая задача состоит в получении очищенной воды после электроагуляции с последующей ее сепарацией от загрязнений с различными удельными весами в гравитационном поле и примесей с различными теплофизическими параметрами в поле электромагнитного излучения ИК-спектра.

Решение указанной задачи заключается в том, что в способе, включающем операции электроагуляции сточных вод под вакуумом после электроагуляции последовательно при давлении 2 - 70 кПа проводят сепарацию воды в гравитационном поле при соотношении вакуумируемой поверхности воды к ее объему 0,2 - 1,0 и флотацию в поле электромагнитного излучения ИК-спектра при длине волны  $8 \cdot 10^{-7}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  м.

Причинно-следственная связь между внешними изменениями и достигаемым положительным эффектом заключается в следующем.

При проведении сепарации в гравитационном поле нефтезагрязненных сточных вод, содержащих взвеси, твердые частицы и углеводороды с существенно различающимися удельными весами и отличными от удельного веса воды, происходит формирование потоков масс выделяемых примесей в противоположных направлениях. Так, тяжелые примеси (взвеси, песок и др.) двигаются в объеме воды в направлении поля гравитации и собираются на пластинах ламельных отстойников с последующей их локализацией в нижней части отстойников или на периферийных элементах центробежных сепараторов, а легкие - напротив, собираются на поверхности воды в верхней части ламельного отстойника или в центре объема вращающейся жидкости. Наиболее эффективным приемом воздействия на этот процесс и повышение его интенсивности является создание вакуума при давлении 2 - 70 кПа над поверхностью очищаемой воды и изменение кинетического параметра, а именно, соотношение вакуумируемой поверхности воды к ее объему ( $S/V$ ) в пределах 0,2 - 1,0, так как этот параметр определяет процесс массопереноса примесей в воде в рассматриваемых условиях. После сепарации воды в поле гравитации от примесей с различными удельными весами проводят флотацию в поле электромагнитного излуче-

ния ИК-спектра и выделение примесей с близкими по значению удельных весов, но различными теплофизическими свойствами и отличными от свойств воды. В этом случае, очищаемая вода, являясь оптически неоднородной жидкостью, со стоящей из основной фазы (воды) и мелкодисперсной гетерогенной фазы (капель углеводородов, твердые частицы, взвеси и др. коэффициент поглощения ИК-спектра которых существенно выше, чем у очищаемой воды) поступает в поле электромагнитного излучения, где подвергается флотационной обработке. Сущность активации флотационной обработки заключается в том, что мелкодисперсная гетерогенная фаза интенсивно нагревается за счет поглощения энергии поля электромагнитного излучения в диапазоне длин волн  $8 \cdot 10^{-7}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  м ИК-спектра до температуры, обеспечивающей перегрев воды с образованием паровой фазы на межфазной границе вода - гетерогенная мелкодисперсная частица. Вакуум, созданный в генераторе обработки очищаемой воды электромагнитным полем, за счет снижения общего давления на поверхности и в объеме воды, увеличивает скорость флотации мелкодисперсной гетерогенной фазы с указанными свойствами, окруженной паровой фазой воды. При этом вода, имея низкий коэффициент поглощения является оптически прозрачной в установленном диапазоне длин волн и практически не нагревается. Газы и растворенные углеводороды в воде дополнительном удаляются интенсивно в паровую фазу за счет десорбции на межфазной границе, так как резко увеличивается температура и эффективная поверхность десорбции и уменьшается энергия межфазного перехода.

Обработка очищаемой воды в поле электромагнитного излучения при длине волны более  $5 \cdot 10^{-5}$  м не обеспечивает нагрев мелкодисперсных гетерогенных частиц до образования паровой фазы на межфазной границе, так как проникновение и поглощение энергии излучения частицами существенно падает с увеличением длины волны излучения и при значениях выше указанной величины не происходит интенсификации процесса флотации.

При длине волны менее  $8 \cdot 10^{-7}$  м происходит интенсивный нагрев не только мелкодисперсных гетерогенных частиц, но и узлов и элементов внутри генератора, его стенок и воды. Процесс флотации становится неуправляемым и носит взрывной характер за счет интенсивного парообразования на всех межфазных границах с водой, попавших в поле электромагнитного излучения ИК-

спектра. Теряется смысл флотационной обработки очищенной воды, так как она без снижения уровня загрязнений переходит в парообразное состояние попадает в вакуумную систему и там конденсируется на элементах и нарушает ее работоспособность.

При давлении над поверхностью воды ниже 2 кПа происходит интенсивное газовыделение, что существенно изменяет динамику (появляется турбулентность) движения потоков при массопереносе частиц в процессе сепарации в гравитационном поле отстойника или центробежного сепаратора. Эффективность сепарации в этом случае снижается. В очищенной воде остаются примеси в виде капель и частиц, степень очистки низкая. В генераторе электромагнитного поля ИК-спектр интенсивное газовыделение приводит к образованию мутной среды, газовооздушной смеси, нагрев частиц которой при длинах более  $5 \cdot 10^{-5}$  м затруднен в связи с низкой оптической проницаемостью образованной среды.

При давлении над поверхностью воды выше 70 кПа не происходит удаление газов и растворимых углеводородов в отстойнике и сепараторе за счет снижения их порционального давления в газовой фазе. Образование оптически неоднородной жидкости в генераторе затруднено. Воздействие излучения на процесс флотации незначительно даже при длинах волн порядка  $8 \cdot 10^{-7}$  м. Процесс флотации протекает в пассивном режиме, поскольку удельные веса мелкодисперсных гетерогенных примесей после сепарации в гравитационном поле близки к удельному весу воды.

В процессе сепарации очищаемой воды в гравитационном поле при соотношении вакуумируемой поверхности воды к ее объему менее 0,2 не обеспечивается снижение содержания примесей с удельным весом ниже удельного веса воды из нижнего уровня отстойника или периферийных зон центробежного сепаратора, так как при больших объемах заполнения и высоте уровня воды эти примеси не успевают всплыть на поверхность или в центральный объем вращающейся жидкости в центробежном сепараторе. Массоперенос затруднен, не реализуются полностью возможности вакуума при обработке в условии сепарации в гравитационном поле для снижения содержания примесей.

При соотношении вакуумируемой поверхности воды к ее объему более 1,0 требуются существенные затраты на создание поверхности большой площади внутри отстойника или сепаратора путем конструктивных и

технологических решений или обработки очищаемой воды в малых объемах, что существенно ухудшает гидродинамику потока воды и снижает производительность процесса сепарации.

В качестве устройства, обеспечивающего создание режимов для сепарации в гравитационном поле способ предусматривает использовать ламельные отстойники с различным конструктивным исполнением внутреннего объема и ламельных пластин, а также центробежные сепараторы с внутренними периферийными элементами.

Для создания вакуума в указанных пределах использовали водяной вакуумный насос и систему откачки из электрокоагулятора, отстойника (сепаратор) и генератора обработки электромагнитным излучением.

В качестве источника создания поля электромагнитного излучения ИК-спектра способ предусматривает использовать кварцевые термоизлучатели типа КГТ, формирующие лучистый поток в области инфракрасного спектра при длинах волн, наиболее эффективно воздействующих на процесс флотации и обеспечивающие максимальный коэффициент поглощения энергии излучения для мелкодисперсной гетерогенной фазы и минимальный для воды. Кварцевые термоизлучатели расположены определенным порядком в герметичной камере.

Для сравнительного анализа достижения положительного эффекта предлагаемого способа и известного способа были проведены испытания процесса очистки нефтезагрязненных сточных вод в адекватных условиях работы установки и режимов обработки.

Предлагаемый способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Очистку нефтезагрязненных сточных вод среднезагрязненного стока (нефтепродукты -  $12 \pm 1$  мг/л, взвешенные частицы -  $57,0 \pm 15$  мг/л, азот аммонийный -  $47 \pm 3$  мг/л) машиностроительного производства производили на установке с производительностью 3,5 м<sup>3</sup>/ч, оснащенной электрокоагулятором, ламельным отстойником, центробежным сепаратором, камерой сорбции, генератором поля электромагнитного излучения и озонатором. Схема подключения каждого из блоков очистки к системе дренажа загрязнений, вакуумной линии, подвода очищаемой и отвода очищенной воды позволила комбинировать включение указанных блоков согласно технологической цепочки соответствующей принципиальной схеме реализации известного способа (последовательно - электрокоагулятор, камера сорбции

и озонатор) и предлагаемого (последовательно - электрокаогулятор, ламельный отстойник или центробежный сепаратор и генератор поля электромагнитного излучения) способа в адекватных условиях работы. Загрязненную воду из накопителя сточных вод подают вакуумным заборником в электрокаогулятор. Электрокаогуляция проводилась при токе 30-32 А, напряжении 24-25 В и абсолютном давлении 30 кПа. После электрокаогуляции проводят анализ воды. При очистке сточных вод как в известном, так и предлагаемом способах после операции коагуляции существенных различий по содержанию нефтепродуктов, взвешенных частиц и азота аммонийного не выявлено. Так содержание нефтепродуктов равно  $1,3 \pm 0,2$  мг/л, взвешенных частиц -  $4,80 \pm 1,5$  мг/л и азот аммонийный -  $0,5 \pm 0,01$  мг/л. После электрокаогуляции в известном способе очищаемую воду направляют в сорбционную камеру с поликариламидным волокном и в озонатор, а в предлагаемом - последовательно в ламельный отстойник и генератор обработки в поле электромагнитного излучения ИК-спектра.

Генератор обработки в поле электромагнитного излучения ИК-спектра представляет собой вакуумный герметичный реактор с кварцевыми термоизлучателями (8-10 штук кварцевых галогенных термоизлучателей КГТ 220-2000-1 при рабочем токе 10 А и напряжении 90 В и удельной мощности 2,5 кВт/м<sup>3</sup>). Для формирования излучения ИК-спектра в диапазоне волн  $8 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$  м использовали специальные фильтры.

Результаты сравнительных испытаний влияния давления над поверхностью воды на процесс очистки воды при адсорбции, сепарации в гравитационном поле и поле электромагнитного излучения приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 оптимальным диапазоном при сепарации в гравитационном поле (отстойник) и флотации в поле электромагнитного излучения ИК-спектра является давление в пределах 2-70 кПа, обеспечивающее очистку сточных вод до конечной концентрации нефтепродуктов, взвешенных частиц и азота аммонийного. При значениях давления менее 2 и более 70 кПа степень очистки снижается.

Результаты испытаний влияния соотношения вакуумируемой поверхности к ее

объему при давлении 30 кПа в ламельном отстойнике приведены в табл. 2. Представленные данные показывают что оптимальным диапазоном указанного соотношения является 0,2-1,0. При запредельных значениях S/V степень удаления загрязнений падает. Результаты испытаний влияния длины волны ИК-спектра на флотацию в поле электромагнитного излучения при давлении 30 кПа в генераторе обработки приведены в табл. 3. Представленные данные показывают, что оптимальным диапазоном длин волн ИК-спектра являются  $8 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$  м. При запредельных значениях длин волн степень удаления (особенно взвешенных частиц) снижается.

Из приведенных примеров видно, что использование предлагаемого способа позволяет проводить очистку нефтезагрязненных сточных вод от нефтепродуктов с 12 до 0,05 мг/л, взвешенных частиц с 57 до 0,03 мг/л и азота аммонийного с 47 до 0,1 мг/л при непрерывной эксплуатации установки в течение 15 часов, при этом достигаются стабильные свойства очищенной воды при давлении 2-70 кПа над поверхностью воды, соотношении вакуумируемой поверхности воды к ее объему 0,2-1,0 при сепарации в гравитационном поле и длине волны ИК-спектра  $8 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$  м при флотации в поле электромагнитного излучения.

Использование известного способа очистки сточных вод обеспечивает после озонирования снижение содержания нефтепродуктов до 0,07 мг/л, взвешенных частиц до 1,4 мг/л и азота аммонийного до 0,2 мг/л, что соответственно по указанным примесям выше в 1,4; 46,6 и 2,0 раза чем в предлагаемом. После непрерывной эксплуатации установки по известному способу происходит вторичное загрязнение.

Заявленный способ очистки нефтезагрязненных сточных вод с введением сепарации воды в гравитационном поле и флотации в поле электромагнитного излучения ИК-спектра имеет изобретательский уровень, т.к. он для специалистов явным образом не следует из уровня техники.

Заявленный способ имеет промышленное применение, поскольку может быть использован в различных отраслях при очистке промышленных сточных и бытовых вод, а также вод грунтовых и подземных горизонтов.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ очистки нефтесодержащих сточных вод, включающий операцию электрокоагуляции под вакуумом, отличающийся тем, что после электрокоагуляции последовательно при давлении 2 - 70 кПа проводят сепарацию воды в гравитационном поле при

отношении вакуумируемой поверхности воды к ее объему 0,2 - 1,0 и флотацию в поле электромагнитного излучения ИК-спектра при длине волны  $8 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$  м.

Таблица 1

**Результаты сравнительных испытаний предлагаемого и известного способов очистки нефтезагрязненных сточных вод при различных давлениях в течение 5 (в числителе) и 15 (в знаменателе) часов.**

| Способ       | Блок очистки   | Давление кПа | Содержание загрязнений, мг/л. |                    |                |
|--------------|--|--------------|-------------------------------|--------------------|----------------|
|              |  |              | Нефтепрод.                    | Взвешенные частицы | Азот аммонийны |
| Известный    | Камера сорбции   | 1            | 0,10/0,15                     | 2,0/1,8            | 0,4/0,4        |
|              |  | 2            | 0,10/0,13                     | 2,1/2,0            | 0,5/0,4        |
|              |  | 30           | 0,15/0,15                     | 2,9/2,2            | 0,6/0,4        |
|              |  | 68           | 0,24/0,25                     | 2,3/2,1            | 0,7/0,5        |
|              |  | 70           | 0,24/0,30                     | 2,4/2,4            | 0,7/0,6        |
|              |  | 72           | 0,28/0,36                     | 2,6/2,6            | 0,9/0,9        |
|              | Озонатор   |              | 0,08/0,07                     | 1,6/1,4            | 0,3/0,2        |
| Предлагаемый | Ламельный отстойник S/V = 0,5  | 1            | 0,15/0,13                     | 0,3/0,2            | 0,2/0,3        |
|              |  | 2            | 0,10/0,08                     | 0,5/0,4            | 0,2/0,2        |
|              |  | 30           | 0,12/0,11                     | 0,6/0,4            | 0,4/0,4        |
|              |  | 68           | 0,16/0,13                     | 0,7/0,5            | 0,6/0,5        |
|              |  | 70           | 0,16/0,12                     | 0,7/0,6            | 0,6/0,6        |
|              |  | 72           | 0,20/0,14                     | 0,9/0,8            | 0,8/0,8        |
|              | Генератор поля ЭМ излучения ИК-спектра $\lambda = 2 \cdot 10^{-6}$ м | 1            | кипение                       | кипение            | кипение        |
|              |  | 2            | 0,07/0,05                     | 0,03/0,03          | 0,1/0,1        |
|              |  | 30           | 0,09/0,07                     | 0,05/0,04          | 0,2/0,1        |
|              |  | 68           | 0,10/0,07                     | 0,07/0,07          | 0,2/0,2        |
|              |  | 70           | 0,10/0,08                     | 0,09/0,08          | 0,3/0,4        |
|              |  | 72           | 0,12/0,10                     | 0,11/0,11          | 0,5/0,5        |

Таблица 2.

Результаты испытаний влияния соотношения вакуумируемой поверхности воды к ее объему в ламельном отстойнике при давлении 30 кПа в течение 5 (в числителе) и 15 (в знаменателе) часов обработки.

| Соотношение<br>S / V<br>м <sup>-1</sup> | Содержание загрязнений, мг/л. |                       |                   |
|---|-------------------------------|-----------------------|-------------------|
|   | Нефтепродукты                 | Взвешенные<br>частицы | Азот<br>амонийный |
| 0,15                                    | 0,18/0,16                     | 0,8/0,9               | 0,6/0,6           |
| 0,2                                     | 0,14/0,15                     | 0,7/0,6               | 0,6/0,5           |
| 0,5                                     | 0,12/0,11                     | 0,6/0,4               | 0,4/0,4           |
| 1,0                                     | 0,10/0,09                     | 0,4/0,3               | 0,2/0,2           |
| 1,1                                     | 0,10/0,10                     | 0,4/0,4               | 0,2/0,3           |

Таблица 3.

Результаты сравнительных испытаний влияния длины волны ИК - спектра на флотацию в поле электромагнитного излечения при давлении 30 кПа.

| Длина волны<br>ИК - спектра,<br>м | Содержание загрязнений, мг/л. |                       |                   |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|
|                                   | Нефтепродукты                 | Взвешенные<br>частицы | Азот<br>амонийный |
| 7·10 <sup>-7</sup>                | кипение                       | кипение               | кипение           |
| 8·10 <sup>-7</sup>                | 0,08/0,05                     | 0,02/0,01             | 0,1/0,1           |
| 2·10 <sup>-6</sup>                | 0,09/0,07                     | 0,05/0,04             | 0,2/0,1           |
| 5·10 <sup>-5</sup>                | 0,10/0,09                     | 0,07/0,05             | 0,3/0,3           |
| 6·10 <sup>-5</sup>                | 0,12/0,11                     | 0,11/0,11             | 0,5/0,4           |

Заказ *2147* Подписьное  
ФИПС, Рег. ЛР № 040921  
121858, Москва, Бережковская наб., д.30, корп.1,  
Научно-исследовательское отделение по  
подготовке официальных изданий

Отпечатано на полиграфической базе ФИПС  
121873, Москва, Бережковская наб., 24, стр.2  
Отделение выпуска официальных изданий

**This Page Blank (uspto)**